

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(18)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 198 678

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 17 03 78
(21) PV 1709 - 78

(11) (B1)

(51) Int. Cl. C 07 C 15/28
// C 07 C 61/08

(40) Zveřejněno 17 09 79
(45) Vydáno 30 11 82

(75)
Autor vynálezu HORYNA JAROSLAV ing., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy 9,10-dihydro-9,10-ethanoantracenových derivátů

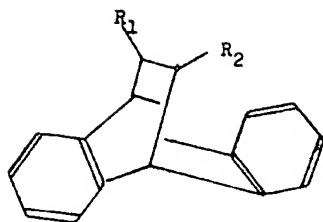
1

Vynález se týká způsobu přípravy 9,10-dihydro-9,10-ethanoantracenových derivátů substituovaných v poloze 11 popřípadě i 12, a jeho podstatou je vzájemné působení antracenu a sloučenin s dvojnou vazbou v prostředí acetanhydridu nebo směsi acetanhydridu s kyselinou octovou.

Dosud se 9,10-dihydro-9,10-ethanoantracenové deriváty připravovaly z antracenu a sloučenin s dvojnou vazbou tak, že se smísily v prostředí aromatických uhlovodíků a zpravidla dlouhodobě zahřívaly. V případě přípravy derivátů obsahujících polární substituenty v molekule jako například


$-\text{COOH}$, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{C}=\text{O}$, kdy se vycházelo z kyseliny akrylové, maleinové, fumarové anebo jejich esterů, amidů, nitrilů nebo akroleinu bylo třeba použít nadbytků rozpouštědel, aby se výchozí komponenty převedly do roztoku. Produkty se většinou náhle vylučovaly v pevné fázi, strhávaly do sebe nečistoty a musely se rafinovat krystalizací, čímž se syntéza komplikovala a vzrůstaly výrobní náklady.

Podle tohoto vynálezu se připravují 9,10-dihydro-9,10-ethanoantracenové deriváty obecného vzorce I



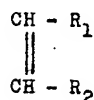
(I),

kde R_1 značí u COOH , COOR , CONH_2

, CN , přičemž R je CH_3 , C_2H_5 či C_4H_9 a R_2 značí vodík anebo má stejný

význam jako R_1 ,

popřípadě R_1 spolu s R_2 tvoří anhydrid příslušné dikarboxylové kyseliny, z antracenu a sloučenin obecného vzorce II



(II),

kde R_1 a R_2 mají výše uvedený význam tak, že se navzájem působí antracenu a sloučeninami vzorce II v prostředí acetanhydridu nebo směsi acetanhydridu s kyselinou octovou obsahující až 95 % hmot. kyseliny octové při teplotách 50°C až bodu varu reakční směsi.

Ze sloučenin, charakterizovaných obecným vzorcem II jsou vhodné například kyselina akrylová, její metyl-, etyl-, nebo butylestery, amid, nitril dále akrolein a kyselina maleinová a fumarová, jejich estery, amidy, nitrily a maleinanhydrid.

Vedle čistého antracenu lze použít i technického produktu, popřípadě směsi antracenu s polycyklickými uhlovodíky jako například darbazolem, fenantrenem, acenaftenem a podobně, které se vyskytují jako průvodní sloučeniny ve výrobě antracenu z uhelných dehtů; při této alternativě přípravy lze použít ekvivalent anebo jen mírný nadbytek sloučenin obecného vzorce II vztaheno k obsaženému antracenu; přimíšené polycyklické uhlovodíky nepodléhají totiž dienové adici.

Acetanhydrid a jeho směs s kyselinou octovou se vyznačují mimořádnou rozpouštěcí schopností pro všechny složky reakčního systému, takže na počátku syntézy dochází záhy k intimnímu styku výchozích komponent a i při vysoké konverzi se produkty - za zvýšených teplot - nevylučují. Lze proto pracovat s neočekávaně vysokými koncentracemi. Výhodou práce v systému s acetanhydridem, popřípadě jeho směsí s kyselinou octovou je nízká rozpustnost při teplotách pod 25°C a vynikající krystalizační schopnost během vylučování produktů z ochlazených reakčních směsí. Získají se tak látky ve formě hrubozrnných vyvinutých krystalů vhodných pro rychlou a účinnou mechanickou separaci od matečných loughů. Vzhledem k nízkému bodu tuhnutí acetanhydridu a jeho směsí s kyselinou octovou lze

podchladiť konečnej reakčnej směsi hluboko pod 0°C a zvýšiť tak podíl vyloučeného a separovaného produktu.

Poměr reaktantů u nového způsobu se volí tak, že na 1 mol antracenu připadá 1 až 1,5 molů sloučenin obecného vzorce II. Při reakci se příznivě uplatňuje vliv zvýšené teploty - jak je u většiny chemických pochodů běžné - takže délka reakční doby je v úzké závislosti na teplotě. Při teplotách kolem 100°C se většina syntéz podle nového postupu blíží k totální konverzi již po 15 minutách až 1 hodině.

V případech, kde by mohlo hrozit nebezpečí průběhu vedlejších reakcí, například při použití esterů kyseliny akrylové, maleinové nebo fumarové, u nichž by mohla proběhnout reesterifikace účinkem přítomné kyseliny octové, se směsí zahřívají opatrněji, popřípadě se přidávají polymerizační inhibitory jako například hydrochinon, pyrokatechin nebo jiné známé retardanty.

Matečné louhy, získané po separaci krystalických sloučenin obecného vzorce I, lze vrátet do syntézy jako rozpouštědlo antracenu a složek obecného vzorce II.

Příklad 1

17,8 g antracenu (0,1 g mol) se smísí se 150 ml acetanhydridu, načež se přidá 12,4 g maleinanhydridu (0,15 g molu) a směs se za míchání zahřeje na 95°C ; vzniklý roztok se na teplotě 95°C udržuje 3 h. Po ochlazení vykrystalizuje pevný podíl; filtrací a usušením se získá 23,85 g hrubě krystalického 9,10-dihydro-9,10-ethanoantracen-11,12-dikarboxyanhydridu o t.t. 263 až 268°C , což obnáší 86 % teorie vztaženo na nasazený antracen. Podle chromatografické analýsy obsahují matečné louhy dalších cca 10 % teorie produktu a nepatrné množství nečistot.

Příklad 2

17,8 g antracenu a 12,4 g maleinanhydridu se přidá do 150 ml směsi sestávající z 50 ml kyseliny octové a 100 ml acetanhydridu, načež se dále postupuje jako v příkladu 1. Získá se 24,8 g pevného produktu shodné teploty tání jako v příkladu 1.

Příklad 3

17,8 g antracenu a 12,4 g maleinanhydridu se přidá do směsi sestávající ze 100 ml kyseliny octové a 50 ml acetanhydridu načež se směs zahřeje k varu. Z reakční směsi se záhy začne vylučovat krystalický podíl. Po 3 h varu se směs ochladí, odfiltruje se pevný podíl a usuší; získá se tak 25,4 g látky shodné teploty tání jako v příkladu 1.

Příklad 4

17,8 g antracenu a 13,6 g kyseliny fumarové se smísí se 150 ml acetanhydridu a směs se zahřeje za míchání na teplotu 95°C a na této teplotě se udržuje po dobu 3 hodin. Reakční směs obsahuje 0,089 g molu 9,10-dihydro-9,10-ethanoantracen-11,12-dikarboxy kyseliny, tj. 89 % teorie.

Příklad 5

17,8 g antracenu a 5,6 g akrylonitridu a 0,3 g hydrochinonu se smísí se 150 ml acetanhydridu a směs se zahřeje na 95 °C a na této teplotě se udržuje po dobu 3 hodin. Reakční směs obsahuje - podle chromatografické analýzy - 0,096 g molu 11-kyano-9,10-dihydro-9,10-ethanoantracenu.

Příklad 6

17,8 g antracenu a 7,5 g akrylamidu se smísí se 150 ml acetanhydridu, do něhož se zavedlo v plynné fázi 0,5 g SO₂ a směs se zahřeje na 95 °C a na této teplotě udržuje 5 hodin. Reakční směs obsahuje podle chromatografické analýzy 0,095 g molu 11-karboxamido-9,10-dihydro-9,10-ethanoantracenu.

Příklad 7

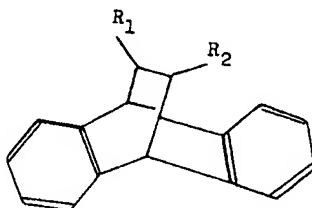
17,8 g antracenu a 10,5 g akrylátu etylnatého a 0,3 g pyrokatechinu se smísí se 150 ml acetanhydridu a směs se zahřeje na 95 °C a na této teplotě udržuje po dobu 3 hodin. Reakční směs obsahuje 0,098 g molu 11-karbetoxy-9,10-dihydro-9,10-ethanoantracenu.

Příklad 8

44,5 g frakce antracenového oleje z destilace černouhelného dehtu, v níž je obsaženo 40 % hmotnostních antracenu se rozmíchá se 150 ml acetanhydridu, přidá se 12,4 g maleinanhydridu a směs se zahřeje na 95 °C a na této teplotě udržuje 3. Při teplotě 90 °C se reakční směs zfiltruje, filtrát se ochladí na 20 °C a vyloučený krystalický podíl se odfiltruje; získá se 18,6 g 9,10-dihydro-9,10-ethanoantracen-11,12-dikarboxyanhydridu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy 9,10-dihydro-9,10-ethanoantracenových derivátů obecného vzorce I



(I),

kde R₁ značí skupinu vzorce COOH, COOR, CONH₂, C(=O)R, CN, přičemž R znamená methyl, ethyl nebo butyl a R₂ značí vodík anebo má stejný význam jako R₁, případně R₁ spolu s R₂ tvoří skupinu -CO-O-CO- příslušné dikarboxylové kyseliny, z antracenu a sloučeniny obec-

ného vzorce II



kde R_1 a R_2 má výše uvedený význam, vyznačený tím, že se navzájem působí antracensem a sloučeninou obecného vzorce II v prostředí acetanhydridu nebo jeho směsí s kyselinou octovou, obsahující až 95 % hmotnostních kyseliny octové při teplotě mezi 50 °C a bodem varu reakční směsi, popřípadě v přítomnosti inhibitoru zabráňujícího polymeraci sloučeniny obecného vzorce II.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako výchozí látky použije technické směsi antracenu s polycyklickými uhlovodíky, vyskytujícími se jako průvodní sloučeniny při výrobě antracenu z uhlíkových dehtů.